

熱可塑性エラストマーの耐候性
(熱可塑性エラストマーの耐候性評価研究委員会－中間報告)

(財)日本エラストマーテストセンター 山口富三雄

1. はじめに 熱可塑性エラストマーの耐候性評価研究委員会は、量産成形に向く射出成形法、押出成形法が可能な熱可塑性ポリマーで、物性が加硫ゴムに接近し、しかもマテリアルリサイクル（成形材料として再生）が可能で、近來進出のめざましい熱可塑性エラストマーに着目し、その初期特性（強度、粘弾性など）を実測し評価すると共に、歴史が浅く耐候性（屋外使用時に必須）の公表データが殆どない、熱可塑性エラストマーの劣化機構を探り、耐候性を明らかにすることを目的として、平成5年度に評価研究委員会を発足した。

2. 試料 表1に示すような代表的な材料7種類を選び、それぞれピュアー（樹脂のみ）、ナチュラル（耐候安定剤なし）、着色可能耐候（耐候安定剤あり）及びカーボン入りの4グレードを材料毎に用意した。

なお、ピュアー及びナチュラルグレード（一部を除く）については、劣化機構を解明する目的で早期に劣化する、実用的でない試料を取って作成した。

表1 試料の種類

種類	タイプ	形状・数量	グレード	色調	記号	寸法 (mm)
オレフィン系	(I)	85	ナチュラル	乳白色・不透明	A 2	100 × 100 × 2
			着色可能耐候	乳白色・不透明	A 3	
	(II)	85	カーボン入り	黒色・不透明	A 4	
			ナチュラル	黄色・不透明	B 2	
ポリエステル系	(I)	82	ナチュラル	乳白色・不透明	C 2	100 × 100 × 2
			着色可能耐候	乳白色・不透明	C 3	
	(II)	96	カーボン入り	黒色・不透明	C 4	
			ナチュラル	白色・不透明	D 2	
(III)	82 (希薄)	ナチュラル	白色・不透明	D 3	100 × 100 × 2	
			カーボン入り	黒色・不透明		D 4
ポリウレタン系	(I)	85	ピュアー	無色・透明	F 1	100 × 100 × 2
			ナチュラル	無色・透明	F 2	
	(II)	85 (希薄)	着色可能耐候	無色・透明	F 3	
			カーボン入り	黒色・不透明	F 4	
(III)	85 (希薄)	ナチュラル	無色・透明	G 2	100 × 100 × 2	
			着色可能耐候	無色・透明		G 3
(IV)	85 (希薄)	カーボン入り	黒色・不透明	G 4	100 × 100 × 2	
			黒色・不透明	G 4		

3. 試験方法

- (1) 屋外暴露試験 銚子及び宮古島の2暴露地で行った。また、ピュアー及びナチュラルグレードについては、暴露開始時期別（春、秋）の試験を行なった。
- (2) 促進暴露試験 サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験（以下、SW試験と略記）及び空気加熱老化試験〔100℃（以下、熱老化試験と略記）〕の2通りを行なった。

4. 評価項目 試験前及び試験後の試料は、恒温恒湿室（23±1℃、50±5%RH）に96時間以上放置してから、外観、硬度、重量、色差、黄変度、光沢度、引裂試験及び引張試験を行なった。

5. 実験結果 屋外暴露試験（銚子及び宮古島）の暴露18か月、SW試験による1000時間及び空気加熱老化試験（100℃）における90日間までの結果及び考察を、材料毎に述べる。また、屋外暴露試験及びSW試験におけるピュアーグレード、ナチュラルグレードの各特性値について、劣化因子として大きく影響していると思われる紫外線との関係を求め、材料毎に地域差及び相関性について述べる。

5.1 オレフィン系〔タイプ(Ⅰ)〕

試験試料は、ソフトセグメントがEPDM、ハードセグメントがPPで構成されていて、ゴム及び樹脂以外に耐熱安定剤が入っている。

(1) 結果及び考察 屋外暴露試験の場合、外観観察で試料A2、A3がやや黒く変化したが、これはゴミ等の付着により汚れているものと考えられる。耐候劣化が著しくなると表面付近のポリマーの分子切断により白化、クラックが観察される。また、カルボニル基の生成により劣化臭(酸臭)を嗅ぐことができる。

このことにより、試料A2については耐候安定剤を含んでいないため、暴露後18か月で表面の劣化がかなり進んでいると考えられるが、試料A3は耐候性安定剤の添加効果のため、又、試料A4はカーボンブラックの添加効果により劣化の程度が非常に小さいと考えられる。図1～図3に一例を示す。

SW試験の場合、試料A2の表面の光沢は500時間以降に著しく低下し、引裂試験及び引張試験の強さと伸びも300時間以降、それぞれ低下した。これは、耐候安定剤を含んでいないため、照射時間の経過に伴って劣化が進行していったものと考えられる。

熱老化試験の場合、試料A2、A3及びA4の硬度、引裂試験及び引張試験の結果は、90日間後まで大きな変化を示さない。これは、3試料ともに同量の耐熱安定剤が添加されており、その効果が表れているものと思われる。また、試料A2及びA3が30日間以降に黄変している理由として、添加している耐熱安定剤が何らかの反応を起こしているためと推測される。

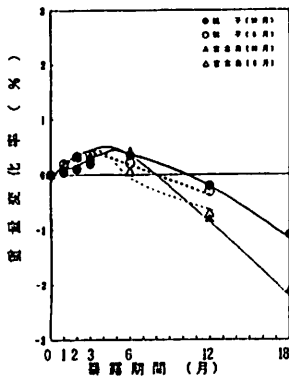


図1 屋外暴露試験による重量変化率の変化
オレフィン系〔タイプ(Ⅰ)〕: A2

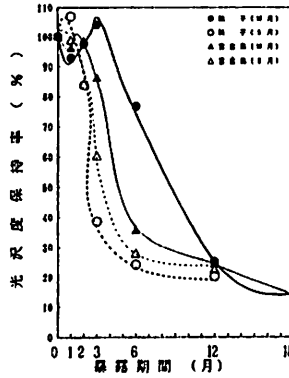


図2 屋外暴露試験による光沢度保持率の変化
オレフィン系〔タイプ(Ⅰ)〕: A2

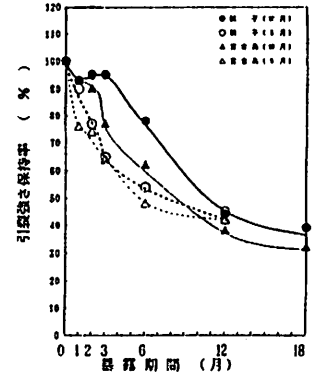


図3 屋外暴露試験による引裂強さ保持率の変化
オレフィン系〔タイプ(Ⅰ)〕: A2

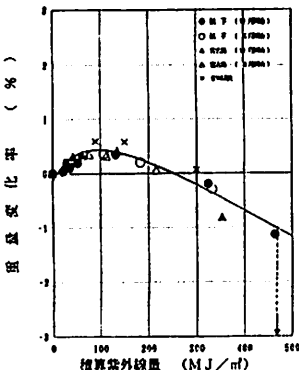


図4 重量変化率と積算紫外線量との関係
オレフィン系〔タイプ(Ⅰ)〕: A2

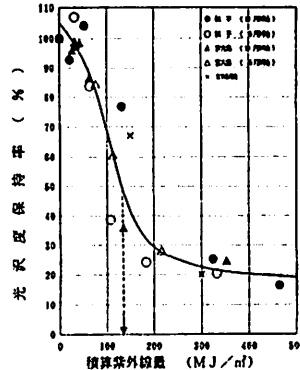


図5 光沢度保持率と積算紫外線量との関係
オレフィン系〔タイプ(Ⅰ)〕: A2

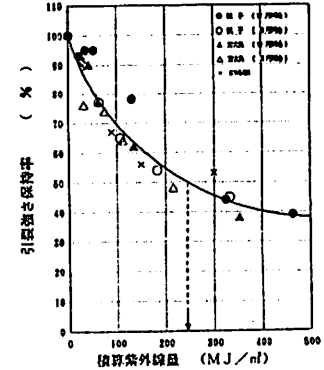


図6 引裂強さ保持率と積算紫外線量との関係
オレフィン系〔タイプ(Ⅰ)〕: A2

(2) 地域差及び相関性 紫外線との関係で色差及び黄変度の特性値は、暴露開始時期の違いとSW試験で変化が大きく異なったが、重量、光沢度、引裂試験及び引張試験の各特性値は、暴露開始時期及び暴露場所が異なってもほぼ同じ曲線で表すことができ、SW試験の結果も屋外暴露試験とほぼ同じ曲線上にプロットすることができ、紫外線が大きく影響していることが言える。図4～図6に一例を示す。

また、特性値が半減するまでの積算紫外線量から地域差、暴露開始時期による差及びSW試験との相関性を求めて、表2に示す。

表2 オレフィン系〔タイプ(I)：記号A2〕の地域差及び相関性

測定項目	半減に達する積算紫外線量 (MJ/m ²)	半減する積算紫外線量に相当する期間・時間				SW試験 ¹⁾
		試 子		宮 島		
		5月開始 ²⁾	10月開始 ³⁾	5月開始 ⁴⁾	10月開始 ⁵⁾	
重量変化率	468	16か月	18.4か月	15か月	16.0か月	1550時間
光沢度保持率	137	3.9か月	6.5か月	3.7か月	6.1か月	460時間
引裂強さ保持率	244	8.8か月	9.8か月	7.0か月	9.2か月	810時間
引裂強さ伸び保持率	137	3.9か月	6.5か月	3.7か月	6.1か月	460時間
引張強さ保持率	214	7.2か月	9か月	5.8か月	8.5か月	710時間
引張強さ伸び保持率	155	4.5か月	7か月	4.2か月	6.7か月	520時間

備考：1) 5月開始とは、1991年5月1日からの積算紫外線量より求めた。
2) 10月開始とは、1991年10月1日からの積算紫外線量より求めた。
3) 試子の試料は、1時間当たり0.3MJ/m²として求めた。
4) 試子の試料は、1時間当たり0.3MJ/m²として求めた。
5) 試子の試料は、1時間当たり0.3MJ/m²として求めた。

5.2 オレフィン系〔タイプ(II)〕

試験試料は、ソフトセグメントがEPDM、ハードセグメントがPPで構成されている。なお、試料B2にはゴム及び樹脂以外に酸化防止剤及び耐熱安定剤等の添加剤は、含まれていない。

(1) 結果及び考察 屋外暴露試験の場合、外観観察で試料B2、B3が微黒色に変化したが、これはゴミ等が付着し汚染されたものと思われる。試料B2については、安定剤等を含有していない為に暴露期間の経過と共に表面のポリマー酸化劣化による白化、き裂等が発生したものと考えられる。試料B3、B4は耐候性安定剤、カーボンブラックの添加効果により劣化の進行速度が阻害されているものと思われる。図7～図9に一例を示す。

SW試験の場合、試料B2には安定剤等が含まれていない為に、試料B3、B4よりも照射時間の経過と共に劣化が進行していくものと思われる。引張強さ、伸びが初期の100時間で大きく変化し、その後、1000時間まで横ばい状態を保持している要因については、今後、検討して行かなければならない。

熱劣化試験の場合、試料B2、B3及びB4の各物性値は、90日間まで大きな変化は認められない。特に、試料B3及びB4においては安定剤等の添加効果が表れているものと思われる。

(2) 地域差及び相関性 紫外線との関係で光沢度、色差及び黄変度は、暴露開始時期の違いとSW試験でやや異なる傾向を示したが、重量、引裂試験及び引張試験の各特性値は、暴露開始時期及び暴露場所が異なってもほぼ同じ曲線で表すことができ、SW試験の結果も屋外暴露試験とほぼ同じ曲線上にプロットすることができ、紫外線が大きく影響し

表3 オレフィン系〔タイプ(II)：記号B2〕の地域差及び相関性

測定項目	任意の点に達する積算紫外線量 (MJ/m ²)	任意の点に達する積算紫外線量に相当する期間・時間				SW試験 ¹⁾
		試 子		宮 島		
		5月開始 ²⁾	10月開始 ³⁾	5月開始 ⁴⁾	10月開始 ⁵⁾	
重量変化率	256	9.3か月	10か月	7.5か月	9.5か月	850時間
引裂強さ保持率	130	3.8か月	6.3か月	3.5か月	5.9か月	430時間
引裂強さ伸び保持率	56	1.9か月	3.0か月	1.6か月	2.2か月	190時間
引張強さ保持率	238	8.5か月	9.6か月	6.7か月	9か月	790時間
引張強さ伸び保持率	124	3.6か月	6.0か月	3.3か月	5.7か月	410時間

備考：1) 5月開始とは、1991年5月1日からの積算紫外線量より求めた。
2) 10月開始とは、1991年10月1日からの積算紫外線量より求めた。
3) 試子の試料は、1時間当たり0.3MJ/m²として求めた。
4) 試子の試料は、1時間当たり0.3MJ/m²として求めた。
5) 試子の試料は、1時間当たり0.3MJ/m²として求めた。

ていることが言える。図10～図12に一例を示す。

また、特性値が任意の点に達するまでの積算紫外線量から地域差、暴露開始時期による差及びSW試験との相関性を求めて、表3に示めす。

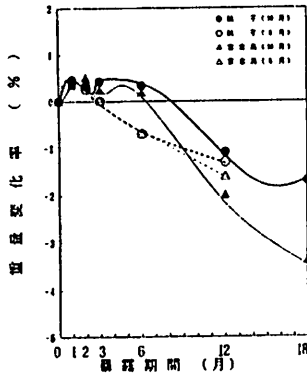


図7 屋外暴露試験による重量変化率の変化
オレフィン系(タイプII) : B2

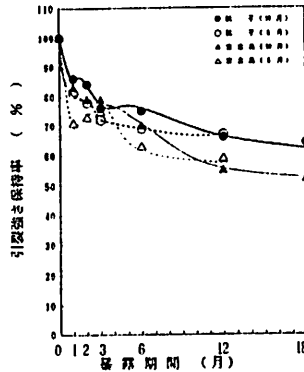


図8 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
オレフィン系(タイプII) : B2

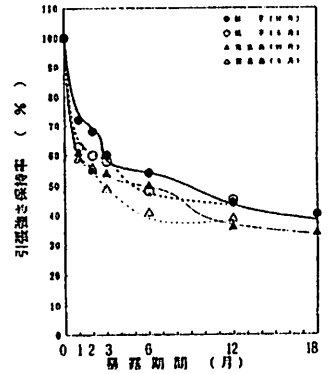


図9 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
オレフィン系(タイプII) : B2

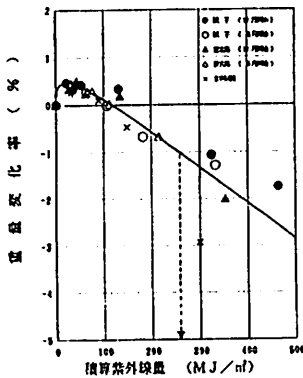


図10 重量変化率と積算紫外線量との関係
オレフィン系(タイプII) : B2

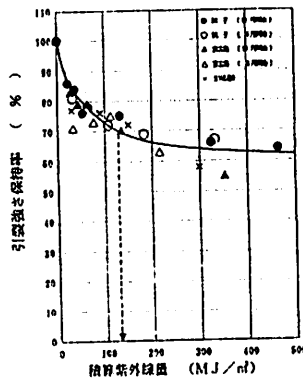


図11 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
オレフィン系(タイプII) : B2

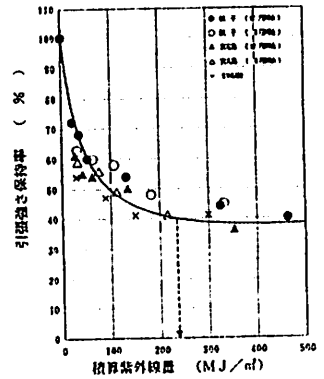


図12 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
オレフィン系(タイプII) : B2

5.3 ポリエステル系〔タイプ(I)〕

試験試料は、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレート(PBT)、ソフトセグメントがポリテトラメチレンオキサイドグリコール(PTMG)から構成されている。

(1) 結果及び考察 屋外暴露試験及びSW試験の場合、このタイプのエラストマーの劣化は、主としてソフトセグメントのPTMGの光酸化劣化、熱酸化劣化及びハードセグメントのPBTの加水分解劣化である。これらの内、光酸化劣化の寄与が大きいと考えられる。試料表面のき裂発生はそれを示している。加水分解劣化も無視は出来ない。試料C3は紫外線吸収剤の添加効果により、試料C4はカーボンブラックの添加効果により劣化の程度は抑えられていることがわかる。これらの添加剤が光酸化劣化に効果の大きい事を示している。図13～図15に一例を示す。

熱劣化試験の場合、主としてソフトセグメントのPTMGの熱酸化劣化の寄与が大きい。試料C2には酸化防止剤、試料C3には酸化防止剤と紫外線吸収剤、試料C4には更にカーボンブラックを添加している。試料C2、C3及びC4で耐熱老化性に殆ど差異が認められないが、熱老化には酸化防止剤のみが寄与していると考えられる。

今回試験に供したタイプ(I)はポリエステルエラストマー群ではソフトセグメントのPTMGの含有量が多いタイプである。PTMGが光酸化劣化、熱酸化劣化し易いことから、今回の屋外暴露試験、SW試験及び熱老化試験での結果は十分予想されたデータである。ポリエステルエラストマーの一般的なグレードであるPTMGの少ないグレードでは劣化の程度は更に抑えられたものになる。

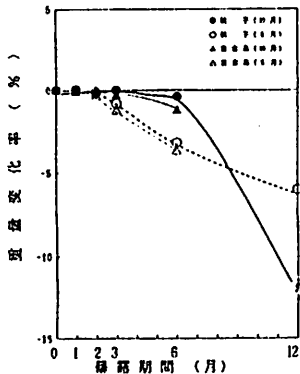


図13 屋外暴露試験による重量変化率の変化
ポリエステル系(タイプI):C2

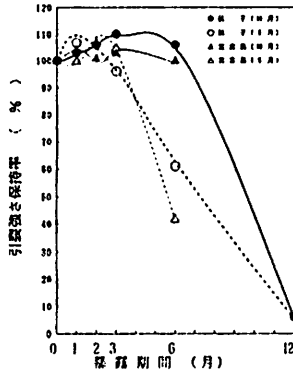


図14 屋外暴露試験による引裂強さ保持率の変化
ポリエステル系(タイプI):C2

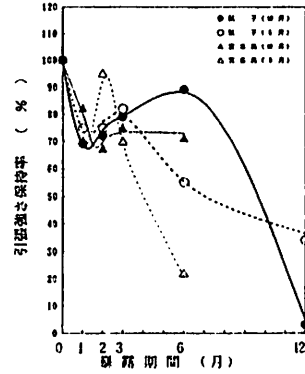


図15 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
ポリエステル系(タイプI):C2

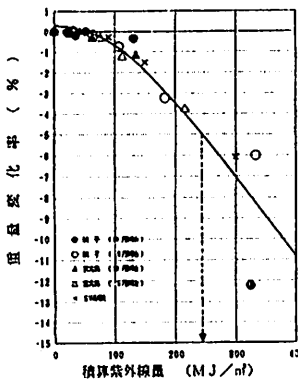


図16 重量変化率と積算紫外線量との関係
ポリエステル系(タイプI):C2

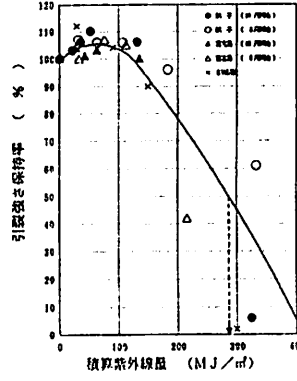


図17 引裂強さ保持率と積算紫外線量との関係
ポリエステル系(タイプI):C2

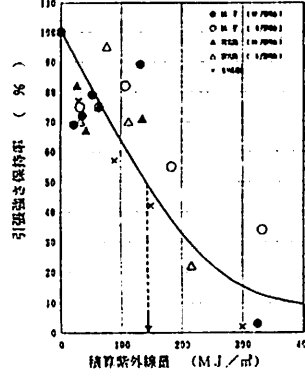


図18 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
ポリエステル系(タイプI):C2

(2) 地域差及び相関性 紫外線との関係で光沢度、色差及び黄変度は、暴露場所及び暴露開始時期の違いとSW試験でやや異なる傾向を示したが、重量、引裂試験及び引張試験の各特性値は、暴露開始時期及び暴露場所が異なってもほぼ同じ曲線で表すことができ、SW試験の結果も屋外暴露試験とほぼ同じ曲線上にプロットすることができ、紫外線が大きく影響していることが言える。図16～図18に一例を示す。

また、特性値が半減するまでの積算紫外線量から地域差、暴露開始時期による差及びSW試験との相関性を求めて、表4に示す。

表4 ポリエステル系(タイプI):記号C2)の地域性及び相関性

測定項目	半減に達する積算紫外線量 (MJ/m²)	半減する積算紫外線量に相当する期間・時間				
		例		宮古島		
		5月開始**	10月開始**	5月開始**	10月開始**	
重量変化率	214	8.7か月	9.8か月	5.9か月	9.2か月	810時間
引裂強さ保持率	191	8か月	8.2か月	5か月	7.8か月	610時間
引裂断伸び保持率	268	10.6か月	10.8か月	9.2か月	10.3か月	950時間
引張強さ保持率	144	4.1か月	8.7か月	3.9か月	6.4か月	480時間
引張断伸び保持率	250	9か月	9.9か月	7.2か月	9.3か月	830時間

備考: ** 5月開始とは、1991年5月1日からの積算紫外線量より求めた。
10月開始とは、1991年10月1日からの積算紫外線量より求めた。
引裂強さ保持率は、1時間当たり0.3W/m²として求めた。

5.4 ポリエステル系〔タイプ(Ⅱ)〕

試験試料は、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレート(PBT)、ソフトセグメントがポリカプロラクトン(PCL)から構成されている。

(1) 結果及び考察 屋外暴露試験及びSW試験の場合、このタイプのエラストマーの劣化は、主としてエステル部分(PBT及びPCL)の加水分解、そして光酸化劣化である。これらの劣化の内、加水分解劣化と光酸化劣化の寄与が大きいと考えられる。試料D3は、紫外線吸収剤の添加効果により、試料D4では更にカーボンブラックの添加効果により、劣化の程度は抑えられている。加水分解防止剤を添加する事によって更に劣化を抑えることが出来る。図19～図21に一例を示す。

熱老化試験の場合、熱酸化劣化を評価している事になるが、このタイプ(Ⅱ)は熱酸化に強いポリエステル構造からなっており、劣化は極めて少ない。これら試料D2、D3及びD4のいずれも劣化の程度は小さくなっている。この場合、紫外線吸収剤の添加は寄与しない。

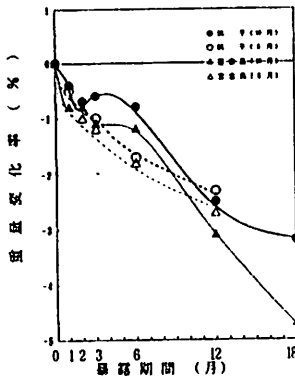


図19 屋外暴露試験による重量変化率の変化
ポリエステル系〔タイプ(Ⅱ)〕: D2

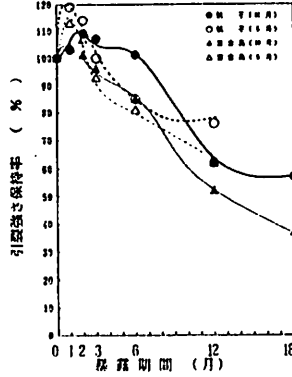


図20 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
ポリエステル系〔タイプ(Ⅱ)〕: D2

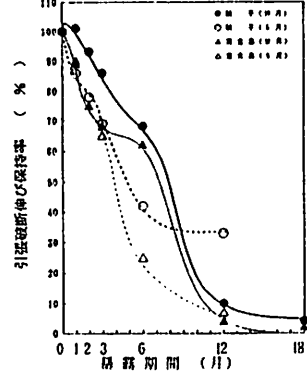


図21 屋外暴露試験による引張伸び率の変化
ポリエステル系〔タイプ(Ⅱ)〕: D2

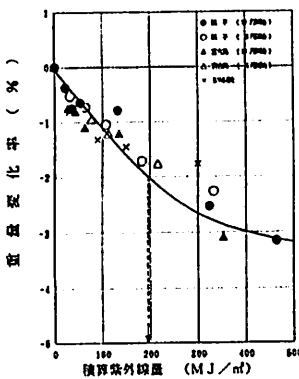


図22 重量変化率と積算紫外線量との関係
ポリエステル系〔タイプ(Ⅱ)〕: D2

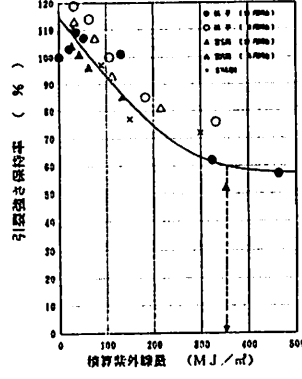


図23 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
ポリエステル系〔タイプ(Ⅱ)〕: D2

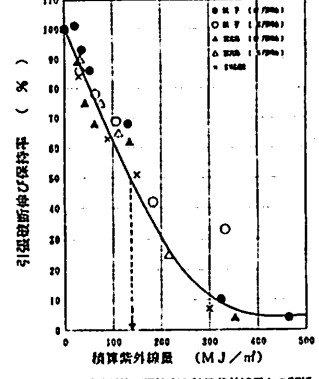


図24 引張伸び率と積算紫外線量との関係
ポリエステル系〔タイプ(Ⅱ)〕: D2

(2) 地域差及び相関性 紫外線との関係で光沢度、色差及び黄変度は、暴露場所及び暴露開始時期の違いとSW試験でやや異なる傾向を示したが、重量、引張試験及び引張試験の各特性値は、暴露開始時期及び暴露場所が異なってもほぼ同じ曲線で表すことができ、SW試験の結果も屋外暴露試験とほぼ同じ曲線上にプロットすることが

でき、紫外線が大きく影響していることが言える。

図22～図24に一例を示す。

また、特性値が半減するまでの積算紫外線量から地域差、暴露開始時期による差及びSW試験との相関性を求めて、表5に示す。

表 5 ポリエステル系（タイプⅡ）：記号D2）の機械性及び相関性

測定項目	半減に達する積算紫外線量 (MJ/m ²)	半減する積算紫外線量に相当する期間・時間				SW試験 ¹⁾
		秋 子		宮 島		
		5月開始 ²⁾	10月開始 ²⁾	5月開始 ²⁾	10月開始 ²⁾	
重量変化率	196	8.3か月	8.4か月	5.3か月	8.6か月	650時間
引裂強さ保持率 ³⁾	351	12.6か月	13.4か月	11.7か月	12.6か月	1170時間
引裂延伸伸び保持率	241	8.6か月	9.7か月	6.8か月	9.1か月	800時間
引張強さ保持率	111	3.3か月	5.6か月	3.4か月	5.1か月	370時間
引張延伸伸び保持率	137	3.9か月	6.5か月	3.7か月	6.1か月	460時間

備考：1) 5月開始とは、1993年5月1日からの積算紫外線量より求めた。
 2) 10月開始とは、1993年10月1日からの積算紫外線量より求めた。
 3) 5.0%の強度の保持率は、1時間当たり0.3 MJ/m²として求めた。
 4) 引裂強さ保持率の積算量は、保持率50%の値を求めた。

5.5 ポリエステル系〔タイプ（Ⅲ）〕

試験試料は、PBT系樹脂と特殊ゴムとのポリマーアロイタイプの熱可塑性エラストマーである。使用しているPBT系樹脂は、PBTに特殊単量体を共重合した変性PBT樹脂であり、特殊ゴムは耐熱性、耐候性に優れたゴムに反応性官能基含有単量体を共重合した変性ゴムである。配合は、これらの樹脂及びゴム以外には、加工助剤等の配合剤が合計で数部配合されているだけで、耐候性安定剤は配合されていない。

(1) 結果及び考察 屋外暴露試験の場合、表面状態（外観、光沢、色差、黄変度）は暴露環境によりバラツキが大きく、機械的特性（硬度、引裂試験、引張試験）はバラツキが小さい。これは、暴露にともなう表面状態の変化が機械的物性にバラツキを与える程の局所的欠陥を生じていないことによると考えられる。

暴露による表面状態の変化は、暴露1か月で表面が著しく黄変し、その後薄黒く変化するが、全体的には暴露後18か月まではほぼ横ばいの変化を示し、表面き裂やソリ等は発生しない。硬度もほぼ横ばいで推移する。

使用原料から推移すると、黄変等の表面状態の変化は主に耐候性に弱いPBT系樹脂に起因すると考えられる。暴露後18か月まで表面き裂が発生しないのは、原料の特殊ゴムが構造的に補完されているためと考えられる。

暴露による機械的特性の変化は、暴露後3か月程度で物性変化が大きく表れるが、その後、暴露後18か月までの変化は小さく推移する。この初期の大きな物性変化が何に起因するか不明だが、今後の課題として敢えて推定しておく、ポリマーアロイの相構造によるか、若しくはPBT系樹脂の物性低下と特殊ゴムの物性保持のバランスによるものと思われる。

実用的な視点からみると、このPBT系アロイタイプのナチュラルグレードは、黄変が問題になる用途にはそのままでは使い難い。また、引張特性の保持率50%を実用寿命とみると、このナチュラルグレードは6か月未満の耐候性寿命とみられる。

図25～図27に一例を示す。

SW試験の場合、屋外暴露試験の結果とよく対応している。このことより、今後の耐候性評価としてSW試験を活用していく意義も大きいと判断される。

熱老化試験の場合、100℃、90日間の熱老化試験で十分な物性保持性を示している。使用している原料ポリマーの耐熱老化性が優れており、この条件では著しい熱老化を示さなかったと判断している。

(2) 地域差及び相関性 紫外線との関係で重量、光沢度、色差及び黄変度は、暴露場所及び暴露開始時期の違いとSW試験でやや異なる傾向を示したが、引裂試験及び引張試験の各特性値は、暴露開始時期及び暴露場所が異なってもほぼ同じ曲線で表すことができ、SW試験の結果も屋外暴露試験とほぼ同じ曲線上にプロットすることができ、紫外線が大きく影響していることが言える。図28～図30に一例を示す。

また、特性値が半減するまでの積算紫外線量から地域差、暴露開始時期による差及びSW試験との相関性を求めて、表6に示す。

表 6 ポリエステル系(タイプ(II)) : 記号E2)の地域差及び相関性

測定項目	半減する積算紫外線量 (MJ/m ²)	半減する積算紫外線量に相当する期間・時間				SW試験**
		試子		宮古島		
引裂強さ保持率**	111	4か月	6.6か月	5月開始**	10月開始**	470時間
引張強さ保持率	159	4.7か月	7.1か月	4.3か月	6.8か月	530時間
引張強さ保持率	52	1.7か月	2.8か月	1.5か月	1.9か月	170時間
引張強さ保持率	41	1.3か月	2.1か月	1.3か月	1.5か月	140時間

備考：** 10月開始とは、1993年5月1日からの積算紫外線量より求めた。
 * 引裂強さ保持率は、1993年10月1日現在の積算紫外線量より求めた。
 ** 引張強さ保持率の積算紫外線量は、保持率10%の時点を求めた。

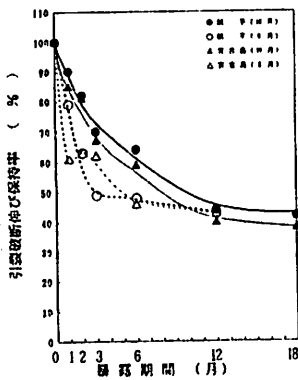


図25 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
 ポリエステル系(タイプ(II)) : E2

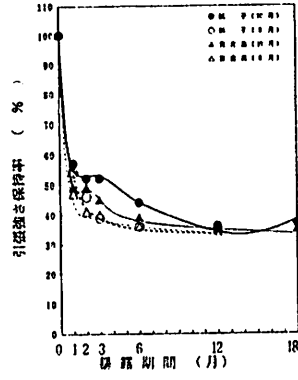


図26 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
 ポリエステル系(タイプ(II)) : E2

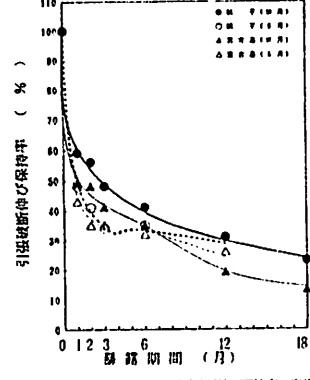


図27 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
 ポリエステル系(タイプ(II)) : E2

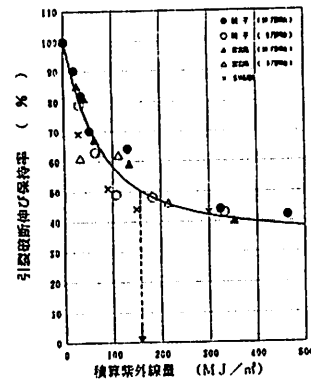


図28 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
 ポリエステル系(タイプ(II)) : E2

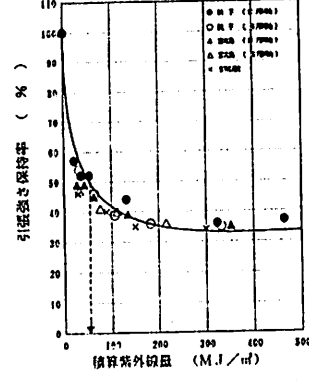


図29 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
 ポリエステル系(タイプ(II)) : E2

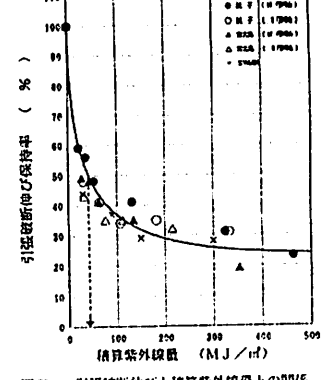


図30 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
 ポリエステル系(タイプ(II)) : E2

5.6 ポリウレタン系(タイプ(I))

試験試料は、ソフトセグメントがポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG)、ハードセグメントが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアート (MDI) と1,4-ブタンジオール (1,4-BD) から構成されている。

ポリウレタンの劣化について今まで数多くの報告がなされているが、これらは主に4

つに大別（加水分解劣化、熱劣化、光劣化及び微生物劣化）され、耐候性試験では熱劣化及び光劣化が考えられるが、これらは熱酸化劣化及び光酸化劣化に、それぞれ相当する。現在、熱可塑性ポリウレタン（TPU）のうち、ポリエーテル系TPUとして使用されているものは殆どPTMG系であり、その理由は機械的物性が良好であり、低温特性も良好な上に耐加水分解性や耐微生物性が良いためとされている。

PTMG系TPUの耐候劣化は、従って主に光酸化と熱酸化によると考えられる。

(1) 結果及び考察 屋外暴露試験の場合、試料F1の黄変度や色差の増大はMDIの変化に由来するキノノイミドの生成によるものと考えられ、これらは試料F2（酸化防止剤、紫外線吸収剤入り）では添加された紫外線吸収剤によってかなり抑制されることがわかる。

引張特性（引張強さ、伸び、引裂強さなど）の変化をみても、試料F2はF1と比較して著しく改善されていることがわかるが、これは添加された酸化防止剤のエーテル基開裂抑制効果は勿論であるが、紫外線吸収剤の効果も寄与しているためと推定される。また、暴露初期（1～2か月）の重量や光沢の上昇の原因については、定かではないが大気中の酸素や湿分の取り入れ、それに伴う表面の化学結合の変化などによるものではなかろうか。図31～図33に一例を示す。

SW試験の場合、屋外暴露試験の結果とよく対応している。

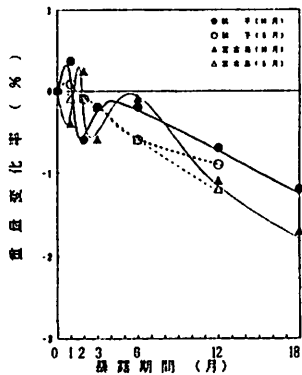


図31 屋外暴露試験による重量変化率の変化
ポリウレタン系(タイプ(1)) : F2

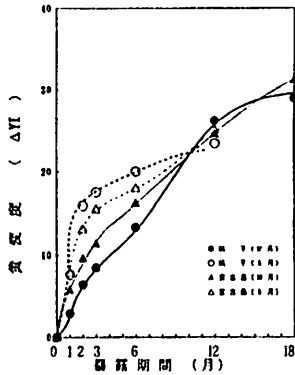


図32 屋外暴露試験による黄変度の変化
ポリウレタン系(タイプ(1)) : F2

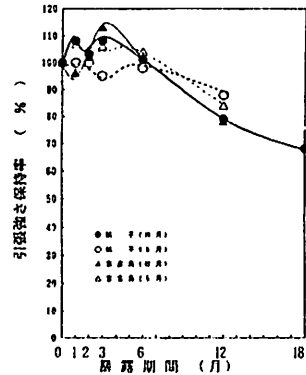


図33 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
ポリウレタン系(タイプ(1)) : F2

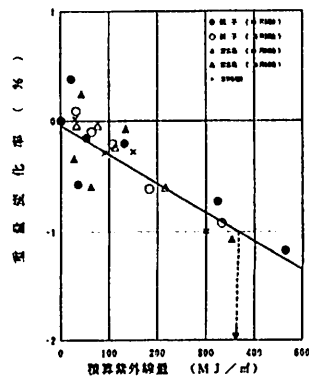


図34 重量変化率と積算紫外線量との関係
ポリウレタン系(タイプ(1)) : F2

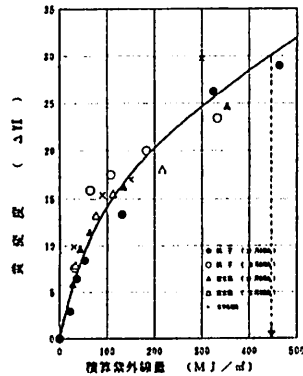


図35 黄変度と積算紫外線量との関係
ポリウレタン系(タイプ(1)) : F2

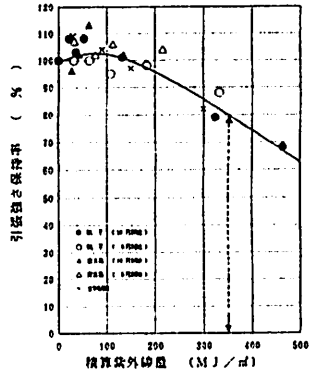


図36 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
ポリウレタン系(タイプ(1)) : F2

(2) 地域差及び相関性 紫外線との関係で2試料の光沢度は、暴露場所及び暴露開始時期の違いとSW試験で大きく異なる傾向を示したが、重量、色差、黄変度、引裂試験及び引張試験の各特性値は暴露開始時期及び暴露場所が異なってもほぼ同じ曲線で表すことができ、SW試験の結果も屋外暴露試験とほぼ同じ曲線上にプロットすることができ、紫外線が大きく影響していることが言える。図34～図36に一例を示す。

表 7 ポリウレタン系〔タイプ(I)：記号F1〕の地域差及び相関性

測定項目	半減に達する積算紫外線量 (MJ/m ²)	半減する積算紫外線量に相当する期間・時間				
		銚子		宮古島		SW試験 ¹⁾
		5月開始 ²⁾	10月開始 ³⁾	5月開始 ²⁾	10月開始 ³⁾	
重量変化率 ¹⁾	458	16 か月	18 か月	14 か月	16.5 か月	1530 時間
色 差 ¹⁾	67	2.2 か月	3.7 か月	1.9 か月	2.8 か月	220 時間
黄 変 度 ¹⁾	44	1.4 か月	2.3 か月	1.3 か月	1.6 か月	150 時間
引裂破断伸び保持率	441	15.5 か月	17.5 か月	14 か月	15.5 か月	1470 時間
引張強さ保持率	143	4.2 か月	6.8 か月	3.9 か月	6.4 か月	490 時間

備考：1) 5月開始とは、1991年5月1日からの積算紫外線量より求めた。
 2) 10月開始とは、1991年10月1日からの積算紫外線量より求めた。
 3) SW試験の積算紫外線量は、1時間当たり0.3 MJ/m²として求めた。
 4) 重量変化率は、1%に達する時点から求めた。
 5) 色差は、2.0に達する時点から求めた。
 6) 黄変度は、3.0に達する時点から求めた。
 7) 引張強さ保持率は、8.0に達する時点から求めた。

表 8 ポリウレタン系〔タイプ(II)：記号F2〕の地域差及び相関性

測定項目	任意の点に達する積算紫外線量 (MJ/m ²)	任意の点に達する積算紫外線量に相当する期間・時間				
		銚子		宮古島		SW試験 ¹⁾
		5月開始 ²⁾	10月開始 ³⁾	5月開始 ²⁾	10月開始 ³⁾	
重量変化率 ¹⁾	365	13 か月	11 か月	12 か月	12.4 か月	1220 時間
色 差 ¹⁾	467	16 か月	18.4 か月	15 か月	17 か月	1500 時間
黄 変 度 ¹⁾	444	15.6 か月	17.6 か月	14.3 か月	15.7 か月	1480 時間
引張強さ保持率 ¹⁾	352	12.6 か月	13.4 か月	11.7 か月	12 か月	1170 時間

備考：1) 5月開始とは、1991年5月1日からの積算紫外線量より求めた。
 2) 10月開始とは、1991年10月1日からの積算紫外線量より求めた。
 3) SW試験の積算紫外線量は、1時間当たり0.3 MJ/m²として求めた。
 4) 重量変化率は、1%に達する時点から求めた。
 5) 色差は、2.0に達する時点から求めた。
 6) 黄変度は、3.0に達する時点から求めた。
 7) 引張強さ保持率は、8.0に達する時点から求めた。

また、特性値が半減又は任意の点に達するまでの積算紫外線量から地域差、暴露開始時期による差及びSW試験との相関性を求めて、表7及び表8に示す。

なお、試料F1の引裂強さ、引張破断伸び及び試料F2の引裂強さ、引裂破断伸び、引張破断伸びは、変化が少ないため地域差及び相関性の検討を行わなかった。

5.7 ポリウレタン系〔タイプ(II)〕

試験試料は、ソフトセグメントにアジペート系ポリエステル、ハードセグメントは1,4-ブタンジオールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから構成されている。このタイプは機械的強度、耐油性、耐熱性に優れ、且つ経済性も含め諸特性にバランスがとれており、市場で汎用に用いられているTPUである。

評価されたナチュラルグレード試料G2は、成形加工上で最低限必要な酸化防止剤が添加され、又、加水分解安定剤も含まれている市販品である。

(1) 結果及び考察 屋外暴露試験の場合、試料G2の外観観察は両暴露地(銚子、宮古島)とも暴露後1か月で著しい黄変を生じ、その後の継続試験では大きな黄変の進行は目視では認められなかった。しかし、光学的性質結果からは色差及び黄変度は暴露後1か月後も、暴露期間の経過に伴い大きく増加した。更に、重量変化率も色差・黄変度の変化と極めて対応している。このことは着色物質の連続生成が伺える。

光沢度は暴露後12か月に渡って減少し、大きな保持率の低下を示した。また、外観観察からも暴露後12か月を過ぎると試料表面の光沢が低下したり、黒いシミが発生してきた。この経時的な低減はSW試験では認められなかったもので、光エネルギー以外の効果、特に、エステルタイプは加水分解・抗菌性に弱点があり、微生物(カビ)等の環境による影響が推測される。

試料G2の機械的特性については、引裂強さが暴露場所・暴露開始時期にかかわらず、初期値と比較して殆ど変化がなかったが、引裂破断伸びはやや低下する傾向を示した。引張強さ及び引張破断エネルギーは、暴露の初期の1か月から3か月で保持率の大きな低下を示し、その後は緩やかな減少を示すに止まった。伸びは、暴露期間中

緩やかな減少を示した。

機械的特性劣化は、試料の厚みに影響され総じて劣化が少なかったことは、本試料の厚みが2 mmと比較的厚かったことが考えられる。更に、引張応力 (M_{50} 、 M_{100}) が期間中、初期値を上回ったのは試料表皮層に吸収された光が表皮近くで起こす架橋構造の形勢も推測される。図37～図39に一例を示す。

SW試験の場合、試料G 2の屋外暴露試験とほぼ同様な傾向の特性変化を示したが、外観、光沢度に顕著な相違が認められた。試料表面の光沢度は、初期値を若干下回ったが1000時間までの変化は横ばいであり、表面硬度も1000時間では変化を示さなかった。総じて、機械的特性の経時的挙動は屋外暴露試験と極めて類似していた。SW試験の100時間と屋外暴露試験の1か月から3か月間の機械的特性の変化は比較的良く合致した。SW試験結果の比較でエステルウレタンのナチュラルグレード試料G 2は、外観、光沢度を除いて屋外暴露試験と対応がとれている。

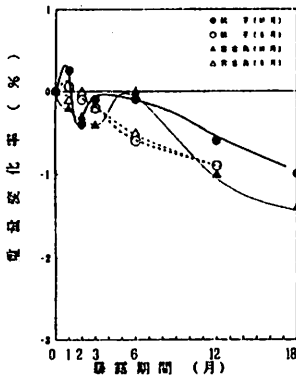


図37 屋外暴露試験による重量変化率の変化
ポリウレタン系(タイプII) : G2

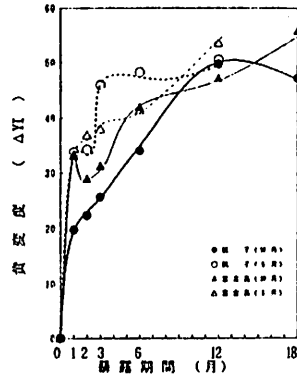


図38 屋外暴露試験による黄変度の変化
ポリウレタン系(タイプII) : G2

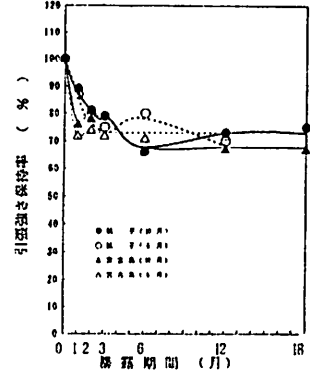


図39 屋外暴露試験による引張強さ保持率の変化
ポリウレタン系(タイプII) : G2

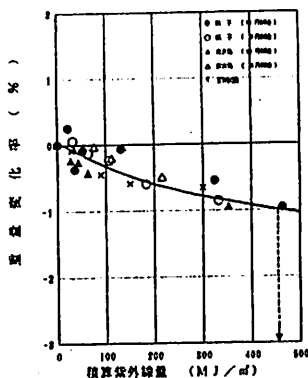


図40 重量変化率と積算紫外線量との関係
ポリウレタン系(タイプII) : G2

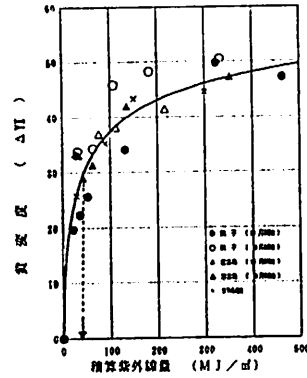


図41 黄変度と積算紫外線量との関係
ポリウレタン系(タイプII) : G2

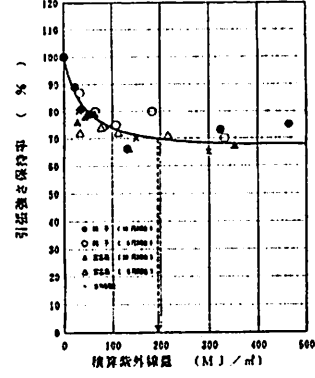


図42 引張強さ保持率と積算紫外線量との関係
ポリウレタン系(タイプII) : G2

(2) 地域差及び相関性 紫外線との関係で光沢度は、暴露場所及び暴露開始時期の違いとSW試験で大きく異なる傾向を示したが、重量、色差、黄変度、引裂試験及び引張試験の各特性値は暴露開始時期及び暴露場所が異なってもほぼ同じ曲線で表すことができ、SW試験の結果も屋外暴露試験とほぼ同じ曲線上にプロットすることができ、紫外線が大きく影響していることが言える。図40～図42に一例を示す。

また、特性値が任意の点に達するまでの積算紫外線量から地域差、暴露開始時期による差及びS W試験との相関性を求めて、表9に示す。

なお、引張強さ及び引張破断伸びは、変化が少ないため地域差及び相関性の検討を行わなかった。

表 9 ポリウレタン系(タイプ(D):記号G2)の地域差及び相関性

測定項目	任意の点に達する積算紫外線量(MJ/m ²)	任意の点に達する積算紫外線量に相当する期間・時期				S W試験 ^{*)}
		銚子		宮古島		
		5月開始 ^{*)}	10月開始 ^{*)}	5月開始 ^{*)}	10月開始 ^{*)}	
積算紫外線 ^{*)}	456	18か月	18か月	15か月	15.3か月	1520時間
色 差 ^{*)}	56	1.9か月	3か月	1.6か月	2.2か月	100時間
黄 変 ^{*)}	41	1.3か月	2か月	1.3か月	1.5か月	140時間
引張破断伸び保持率 ^{*)}	274	10.0か月	10.5か月	8.4か月	9.9か月	910時間
引張強さ保持率 ^{*)}	106	6.3か月	8.4か月	5.3か月	8か月	650時間

備考: 1) 5月開始とは、1991年3月1日からの積算紫外線量より求めた。
 2) 10月開始とは、1991年10月1日からの積算紫外線量より求めた。
 3) 色差は、100%増色に達する積算紫外線量より求めた。
 4) 黄変は、2.0に達する積算紫外線量より求めた。
 5) 引張破断伸び保持率は、70%に達する積算紫外線量より求めた。
 6) 引張強さ保持率は、70%に達する積算紫外線量より求めた。

6. あとがき

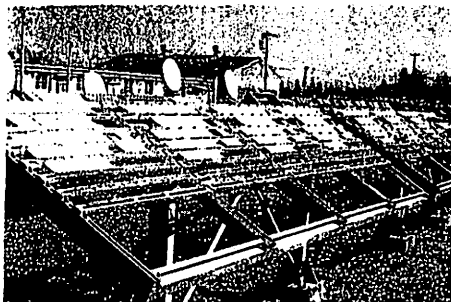
劣化機構を解明する目的で作成したピュアー及びナチュラルグレード(一部を除く)の試料の各特性値は、暴露1年未滿で著しく変化し、この変化と試験期間中の紫外線の積算量とがよく対応する結果が得られ、劣化因子として紫外線が大きく影響していることが言える。また、各特性値と積算紫外線量との関係から地域差及び相関性を検討した結果、暴露場所の違いでは銚子より宮古島の方がやや早く変化し、暴露開始時期の違いでは両暴露場所とも1年未滿の場合、10月開始より5月開始の方がやや早く変化する結果が得られた。

S W試験との相関性については、銚子の5月暴露開始分の約1か月とS W試験の約100時間がよく対応する結果を得た。

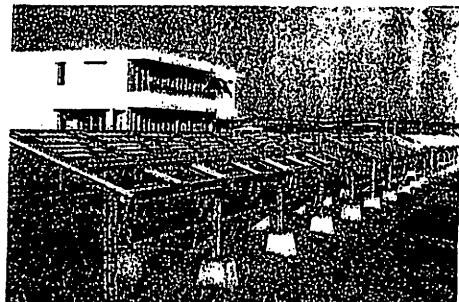
実用的な試料である着色可能耐候グレード及びカーボン入りグレードは、耐候安定剤、カーボンブラックの添加効果により、暴露1年間での変化が非常に小さい結果を得た。

今後、試験を継続し長期間のデータを収集し実用的な試料の耐候性について検討を行うと共に、今回報告の結果と並行して行っているF T I R及び動的粘弾性等の分析結果を含めて熱可塑性エラストマーの劣化機構について解明していく計画である。

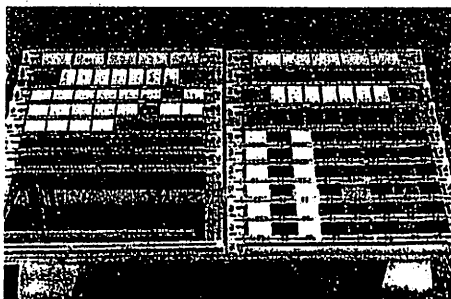
最後に本評価研究委員会に協力していただいた大学・企業関係の委員の方々に深謝する。



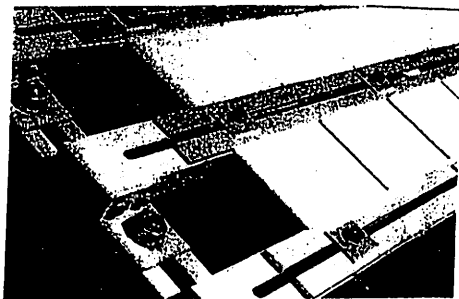
暴露状況(銚子)



暴露状況(宮古島)



試料の取付け状況(水庫)



試料の取付け状況(缶大)